



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenl gungsschrift  
⑩ DE 44 04 690 A 1

⑤① Int. Cl. 6:  
**C 23 C 16/22**  
C 23 C 16/44  
C 23 C 14/35

⑳ Akt nzeich n: P 44 04 690.1  
㉑ Anmeldetag: 15. 2. 94  
㉒ Offenlegungstag: 17. 8. 95

DE 44 04 690 A 1

⑦① Anmelder:  
Leybold AG, 63450 Hanau, DE

⑦② Erfinder:  
Jung, Michael, 63796 Kahl, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 42 04 082 A1  
DE 40 39 352 A1  
DE 40 10 663 A1  
CH 6 82 821 A5  
US 52 24 441  
US 51 56 882  
US 51 16 665  
EP 05 02 385 A1

JP Patents Abstracts of Japan: 60-162769 A.,  
C-322, Jan. 9, 1986, Vol. 10, No. 4;  
63-247349 A., C-566, Feb. 8, 1989, Vol. 13, No. 56;  
2- 85353 A., C-729, June 18, 1990, Vol. 14, No. 280;  
2-190468 A., C-768, Oct. 11, 1990, Vol. 14, No. 466;

3- 13560 A., C-819, March 29, 1991, Vol. 15, No. 132;  
3-191051 A., C-884, Nov. 13, 1991, Vol. 15, No. 445;  
3-197665 A., C-887, Nov. 22, 1991, Vol. 15, No. 461;  
4-176876 A., C-993, Oct. 8, 1992, Vol. 16, No. 485;  
4-198469 A., C-1001, Oct. 29, 1992, Vol. 16, No. 528;  
4-210464 A., C-1006, Nov. 20, 1992, Vol. 16, No. 552;

⑤④ Verfahren zur Erzeugung von Sperrschichten für Gase und Dämpfe auf Kunststoff-Substraten

⑤⑦ Die Erfindung behandelt ein Verfahren zur Erzeugung von  
Sperrschichten für Gase und Dämpfe auf Kunststoff-Sub-  
straten, insbesondere Kunststoff-Folien und -Formkörper.  
Dabei wird mindestens ein Zweischicht-System, bestehend  
aus einer Grund- und einer Deckschicht, auf die Substrate  
aufgebracht. Die Grundschicht wird mittels eines plasmaver-  
stärkten chemischen Gasphasenabscheide-Verfahrens er-  
zeugt und es wird ein Si-haltiges Reaktivgas verwendet. Die  
Deckschicht wird mittels eines beliebigen Vakuumbeschich-  
tungs-Verfahrens, insbesondere eines plasmaverstärkten  
chemischen Gasphasenabscheide-Verfahrens aufgebracht.

DE 44 04 690 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Sperrschichten für Gase und Dämpfe auf Kunststoff-Substraten, insbesondere Kunststoff-Folien und Kunststoff-Formkörper.

Der Durchtritt von zum Beispiel Sauerstoffmolekülen durch Kunststoffe ist für die gesamte Verpackungsindustrie ein erhebliches Problem. So sind die Hersteller von Kunststoffbehältern sehr stark bemüht, diese mit Sperrschichten gegen den Durchtritt von Gasen und Dämpfen zu versehen. Während die Verpackungsindustrie in erster Linie daran interessiert ist, hochtransparente Barrierschichten auf Kunststofffolien zu erzeugen, sind die Hersteller von z. B. Kunststofftanks daran interessiert, diese gegen den Durchtritt von Kraftstoffdämpfen und höher molekulare organische Gase abzudichten.

Eine Lösung hierfür ist das Aufbringen dünner, extrem undurchlässiger Sperrschichten. Die "klassische" Methode stellt für die Verpackungsindustrie das Laminieren von Kunststoff-Folien mit einer sehr dünnen, für Sauerstoff undurchlässigen Aluminiumfolie dar. Solch eine dünne Aluminiumschicht kann auch durch ein Vakuumaufdampfverfahren aufgebracht werden. Diese Aufdampftechnik ist für die Verpackungsindustrie die meist angewendete Technik geworden, wenn es beispielsweise um Verpackungen mit geringer Sauerstoffdurchlässigkeit geht.

Diese aluminisierten Folien sind hoch reflektierend, nicht nur im optisch sichtbaren Spektrum, sondern auch im Infrarot- und im cm-Wellenbereich (Mikrowelle).

Die Forderungen der Verpackungsindustrie gehen nun dahin, für den Kunden durchsichtige Verpackungen oder Folien anzubieten, die beispielsweise keinen Sauerstoff durchlassen, jedoch Mikrowellen für die Erwärmung abgepackter Fertiggerichte ungehindert passieren lassen sollen.

Solche Folien werden mittels Vakuumaufdampfprozessen mit anorganischen Schichten, wie zum Beispiel  $\text{SiO}_x$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_x$  hergestellt (DE 41 13 221 A1). Der optischen Transparenz und der maximalen Sperrwirkung für z. B. Sauerstoff sind aber deutliche Grenzen gesetzt. Auch Hohlverpackungen speziell für die Lebensmittelindustrie werden heute zunehmend aus Kunststoff gefertigt, hier wird nach Lösungsansätzen gesucht, um die Nachteile der Sauerstoffdurchlässigkeit zu eliminieren.

Hier bieten die klassischen Sperrschicht-Herstellungsverfahren keine praktikable Lösung, welche es ermöglicht, dreidimensionale Kunststoff-Formkörper mit einer wirksamen Sperrschicht zu versehen.

In der DE 30 27 531 ist beispielsweise ein Verfahren zur Behandlung von Oberflächen von Teilen, insbesondere der Innenflächen von Kraftstoffbehältern aus Polyäthylen, mit einem unter Normalbedingungen innerten Medium angegeben. Dabei wird als Medium eine fluorierte Schwefelverbindung oder ein Halogen-Kohlenwasserstoff in eine auch die Oberfläche enthaltende Unterdruckkammer eingeführt und durch Energiezufuhr bei reduziertem Druck in der Unterdruckkammer in den Plasmazustand gebracht.

Ein weiteres Verfahren zur Beschichtung von Hohlkörpern ist in der DE 36 32 748 angegeben. Diesem liegt die Idee zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, daß die Möglichkeit bietet, Hohlkörper aus Kunststoff oder anderen nicht mikrowellenaktiven Materialien (z. B. Glas) mit diffusionshemmenden Schichten zu versehen. Hierdurch sollen zum einen Diffusionsperrwirkungen erreicht werden, wie sie mit Verfahren wie Sulfonieren

und Fluorieren erzielt werden, zum anderen sollen deren prinzipielle Nachteile vermieden und dadurch das Beschichtungsverfahren kostengünstiger gestaltet werden. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß der zu beschichtende Hohlkörper in eine Vakuumkammer eingebracht wird, die gleichzeitig als Mikrowellen-Applikator ausgebildet ist. Die Beschichtung erfolgt mit dem Verfahren der Plasmapolymerisation. Hierbei werden Monomere in ein Plasma geleitet. Aufgrund von Anregungen durch das Plasma bilden sich Monomerradikale, die anschließend auf Oberflächen auspolymerisieren und sich dort als mikroporenfreie, hochvernetzte Schichten abscheiden. Nach dem Einbringen des Hohlkörpers wird die gesamte Vakuumkammer zusammen mit dem zu beschichtenden Hohlkörper auf den notwendigen Arbeitsdruck evakuiert. Von außen werden an mehreren Stellen Mikrowellen in die Vakuumkammer eingespeist, durch zusätzliche Maßnahmen wird dafür gesorgt, daß ein homogenes elektrisches Feld in der Vakuumkammer herrscht.

Alle oben genannten Verfahren ermöglichen mit Nachteil zur Zeit noch nicht die Herstellung von Sperrschichten auf Kunststoff-Substraten mit deren Sperrwirkung die Hersteller und Anwender solcher Substrate zufrieden sind. Insbesondere die Erzeugung hochtransparenter Barrieren auf Kunststoff-Folien, sowie die Herstellung von beispielsweise kraftstoffundurchlässigen Sperrschichten auf Kunststoffbehältern ist noch nicht gelöst.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, ein Verfahren anzugeben, welches die Erzeugung von Sperrschichten für Gase und Dämpfe auf Kunststoff-Substraten mit erheblich verbesserter Sperrwirkung ermöglicht.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß mindestens ein Zweischicht-System, aus einer Grundschicht und einer Deckschicht, auf diese Substrate aufgebracht wird. Dabei wird die Grundschicht mittels eines plasmaverstärkten chemischen Gasphasenabscheide-Verfahrens erzeugt, im folgenden auch PECVD benannt, und ein Si-haltiges Reaktivgas verwendet. Die Deckschicht wird dabei mittels eines beliebigen Vakuumbeschichtungs-Verfahrens, insbesondere jedoch eines PECVD-Verfahrens aufgebracht.

In einem Ausführungsbeispiel wurden die Kunststoffsubstrate in einem PECVD-Prozess mit einer stark kohlenstoffhaltigen  $\text{SiO}_x\text{C}_x\text{H}_x$ -Schicht vorbeschichtet. Zur Erzeugung der Anregungsenergie für die CVD-Quelle wurde eine Radiofrequenzelektrode mit einem Magnetstift zu einem Radiofrequenz-Magnetron aufgerüstet. Als Ausgangssubstanz wurde Tetramethyldisiloxan-TMDS verwendet und in flüssiger Phase in das Vakuum eingebracht und verdampft. Dieser Dampf wird einem Plasma ausgesetzt, chemisch angeregt und als stark kohlenstoffhaltige Schicht abgeschieden. Anschließend wurde durch hohen Sauerstoffüberschuß während der Beschichtung eine kohlenstoffarme Deckschicht auf das Substrat aufgebracht. Dies erfolgt beispielsweise durch die Zufuhr von  $\text{TDMS}$  plus  $\text{O}_2$  in das Plasmaverfahren.

Diese so erzeugten Sperrschichten sind mit Vorteil vollkommen farblos, hochtransparent und weisen eine gute Haftung auf dem Grundsubstrat sowie eine hohe mechanische Beständigkeit auf. Durch die Anwendung eines PECVD-Verfahrens ist die erzeugte Sperrschicht frei von "Pinholes", wie sie z. B. beim Elektronenstrahl-Aufdampfverfahren bekannt sind. Somit ist zum einen die erreichte Sperrwirkung des neuen Schicht-Systems vorteilhafterweise erheblich verbessert worden und

zum anderen ist aufgrund der niedrigen Temperaturbelastung des Substrats während der Beschichtung eine Schädigung des Substrats ausgeschlossen worden.

Durch die Mehrfachanwendung der erfindungsgemäßen Sperrschicht, ist es möglich, mehrere Zweischicht-Systeme aufeinander zu stapeln. Dadurch wird es ermöglicht, die Sperrfaktoren pro hinzukommenden Schichtpaketes etwa um den Faktor 10 zu multiplizieren.

Ein erfindungsgemäßes Zweischicht-System besteht immer aus einer Grundschrift, welche mittels eines PECVD-Verfahrens und einem Si-haltigen Reaktivgas erzeugt wird. Diese kann nun mit einer beliebigen, transparenten oder auch nicht transparenten Deckschicht versehen werden. Dabei bleibt zunächst gleich, ob zuerst die PECVD-Grundschrift auf das Substrat aufgebracht wird, oder die Deckschicht. Ein solches Zweischicht-System erfüllt bereits die Anforderungen der gewünschten Sperrwirkung, ist jedoch auch zur Erhöhung der Sperrwirkung in beliebiger Anzahl stapelbar.

Weitere vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet und beschrieben.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Sperrschichten für Gase und Dämpfe auf Kunststoff-Substraten, insbesondere Kunststoff-Folien und Kunststoff-Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß
  - mindestens ein Zweischicht-System, bestehend aus einer Grund- und einer Deckschicht, auf die Substrate aufgebracht wird,
  - wobei die Grundschrift mittels eines plasmaverstärkten chemischen Gasphasenabscheide-Verfahrens erzeugt und ein Si-haltiges Reaktivgas verwendet wird und
  - die Deckschicht mittels eines beliebigen Vakuumbeschichtungs-Verfahrens, insbesondere eines plasmaverstärkten chemischen Gasphasenabscheide-Verfahrens aufgebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet daß die Sperrschichten auf unbeschichtete oder beschichtete Substrate aufbringbar sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß transparente oder nicht transparente Sperrschichten auf die Substrate aufbringbar sind.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Substrate ein- oder beidseitig beschichtbar sind.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Substrate mit einem Hohlraum innen oder außen beschichtbar sind.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zuerst eine Grundschrift auf dem Substrat erzeugbar ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zuerst eine Deckschicht auf dem Substrat erzeugbar ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Anregung des Plasmas ein Radiofrequenz-Magnetron verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktivgas TMDS in das Plasma eingeleitet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht mittels eines chemi-

schen Gasphasenabscheide-, eines Kathodenzerstäubungs- oder eines Aufdampf-Verfahrens erzeugbar ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht mittels eines reaktiven Kathodenzerstäubungs- oder eines Aufdampfverfahrens zur Herstellung von Metalloxid-Schichten erzeugbar ist.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung einer transparenten Deckschicht ein chemisches Gasphasenabscheideverfahren verwendet wird, wobei TDMS und  $O_2$  als Reaktivgase einbringbar sind.

13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung einer transparenten Deckschicht ein Aufdampf- oder Kathodenzerstäubungsverfahren verwendet wird, wobei  $SiO_x$  verdampft, bzw. zerstäubt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung einer nicht transparenten Deckschicht ein Aufdampf- oder Kathodenzerstäubungsverfahren verwendet wird, wobei  $AlO_2$  mittels eines Reaktiv-Prozesses unter Sauerstoffzugabe verdampft oder zerstäubt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Sperrwirkung das Zweischicht-System mehrfach aufbringbar ist.

- Le rseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**